

523,470

Rec'd PCT

07 FEB 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月26日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/017140 A1

(51) 国際特許分類: G03F 1/08, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010438

(22) 国際出願日: 2003年8月19日 (19.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-238564 2002年8月19日 (19.08.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
HOYA株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP];
〒161-0032 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三井 勝 (MIT-SUI, Masaru) [JP/JP]; 〒161-0032 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 阿仁屋 節雄, 外 (ANIYA, Setuo et al.); 〒102-0072 東京都千代田区飯田橋4丁目6番1号 21東和ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(続葉有)

(54) Title: MASK BLANK MANUFACTURING METHOD, TRANSFER MASK MANUFACTURING METHOD, SPUTTERING TARGET FOR MANUFACTURING MASK BLANK

(54) 発明の名称: マスクブランクの製造方法、転写マスクの製造方法、マスクブランク製造用スパッタリングターゲット

A マスクブランク試料の欠陥 サイズ	F ターゲットの硬度		
	870HV G 試料1	980HV G 試料2	1100HV G 試料3
B 0.3μm未満	0枚 H	16枚 I	52枚 I
C 0.3μm以上0.5μm未満	11枚 I	21枚 I	28枚 I
D 0.5μm以上1μm未満	18枚 I	43枚 I	12枚 I
E 1μm以上	71枚 I	20枚 I	8枚 I

A...DEFECT SIZE OF MASK BLANK SAMPLE
B...BELOW 0.3 μm
C...0.3 μm OR MORE AND BELOW 0.5 μm
D...0.5 μm OR MORE AND BELOW 1 μm
E...1 μm OR MOREF...TARGET HARDNESS
G...SAMPLE
H...SHEET
I...SHEETS

(57) Abstract: A method wherein occurrence of defect of a thin film on which a mask pattern is formed is prevented and a high-quality mask blank is manufactured with high yield, a method for manufacturing a transfer mask by patterning the thin film of the mask blank, and a sputtering target used for manufacturing the mask blank are provided. The sputtering target contains silicon. The Vickers hardness of the target is more than 900 HV. Using the sputtering target, the thin film for mask pattern is formed on a substrate by sputtering, thus manufacturing a high-quality mask blank with few defects. Moreover, by patterning the thin film the transfer mask is manufactured.

(57) 要約: マスクパターンを形成するための薄膜の欠陥発生を抑えた高品質のマスクブランクを、高い歩留まりで製造することのできるマスクブランクの製造方法と、前記マスクブランクの薄膜をパターンニングして製造する転写マスクの製造方法、並びに前記マスクブランクの製造に用いるスパッタリングターゲットを提供する。シリコンを含有するスパッタリングターゲットであって、ターゲットの硬度が、ビッカース硬さで900HV以上であるスパッタリングターゲットを用いて、基板上にマスクパターンを形成するための薄膜をスパッタリング法で形成し、欠陥発生を抑えた高品質のマスクブランクを製造し、さらに、薄膜をパターンニングすることで転写マスクを製造した。

法と、前記マスクブランクの薄膜をパターンニングして製造する転写マスクの製造方法、並びに前記マスクブランクの製造に用いるスパッタリングターゲットを提供する。シリコンを含有するスパッタリングターゲットであって、ターゲットの硬度が、ビッカース硬さで900HV以上であるスパッタリングターゲットを用いて、基板上にマスクパターンを形成するための薄膜をスパッタリング法で形成し、欠陥発生を抑えた高品質のマスクブランクを製造し、さらに、薄膜をパターンニングすることで転写マスクを製造した。

WO 2004/017140 A1

WO 2004/017140 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

マスクブランクの製造方法、転写マスクの製造方法、マスクブランク製造用スパッタリングターゲット

5

技術分野

本発明は、基板上にマスクパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクの製造方法、及び前記マスクブランクの薄膜をパターンニングして製造する転写マスクの製造方法、及び前記マスクブランクの製造
10 に用いるスパッタリングターゲットを提供する。

背景技術

近年、半導体装置等の主要な製造手段であるフォトリソグラフィーにおいて、要求される二つの重要な特性である高解像度化と焦点深度の確保とは、互いに相反する関係にあり、例えば、露光装置のレンズの高N
15 A化、露光光の短波長化のみでは実用解像度を向上できないことが明らかにされた（月刊 Semiconductor World 1990.12、応用物理第60巻第11月号（1991）等）。

このような状況下、次世代のフォトリソグラフィーの技術として位相シフトリソグラフィーが注目を集めている。位相シフトリソグラフィーは、光学系には変更を加えず、マスクの変更のみで光リソグラフィーの解像度を向上させる方法であって、位相シフト効果を有するマスク（以下、位相シフトマスクと記載する）を透過する露光光間に位相差を与えることにより透過光相互の干渉を利用して、露光光の解像度を飛躍的に
20 向上させたものである。

位相シフトマスクは、光強度情報と位相情報とを併有するマスクであり、レベンソン（Levenson）型、補助パターン型、自己整合型（エッジ強調型）などの各種タイプが知られている。これらの位相シフトマスクは、光強度情報のみを有する従来のフォトマスクに比べ、構成が複雑で製造にも高度の技術を要する。

この位相シフトマスクの一つとして、いわゆるハーフトーン型位相シフトマスクと称される位相シフトマスクが近年開発された。このハーフトーン型の位相シフトマスクにおいては、設けられた光半透過部が、露光光を実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる遮光機能と、光の位相をシフト（通常は反転）させる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備えることになるので、遮光膜パターンと位相シフト膜パターンを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容易であるという特徴を有している。

ここで、ハーフトーン型の位相シフトマスクの断面図を第3図に示す。

ハーフトーン型の位相シフトマスク5は、透明基板1上において、透明基板1が露出し実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部2と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させ、且つ透過する光の位相をシフトさせる光半透過膜が設けられた光半透過部3とでマスクパターンを構成したものである。そして、光半透過部3を透過する光の位相シフトにより、光半透過部3を透過した光の位相を、光透過部2を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係とさせてある。すると、光半透過部3と光透過部2との境界部近傍を通過し、回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光を互いに打ち消しあわせることで、境界部における光強度をほぼゼロとすることができる。この光強度をほぼゼロとする効果を用い境界部のコントラストすなわち解像度を向上させたものがハーフトーン型の位相シフトマスクである。

ところで、上述したハーフトーン型の位相シフトマスクにおける光半透過部は、光透過率及び位相シフト量の双方について、要求される最適な値を有している必要がある。そして、この要求される最適な値を単層の光半透過部で実現しうる位相シフトマスクに関し本願出願人は先に出願を行っている（特許第2837803号、特許第2966369号）。

この位相シフトマスクは、光半透過部を、モリブデンやタングステンなどの金属と、シリコン、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする薄膜で構成したもので、モリブデンシリサイド、具体的には、酸化されたモリブデン及びシリコン（ MoSiO と略す）、あるいは、酸化窒化されたモリブデン及びシリコン（ MoSiON と略す）、あるいは、窒化されたモリブデン及びシリコン（ MoSiN と略す）の薄膜である。これらの薄膜は、酸素含有量、又は酸素と窒素の含有量を選定することにより透過率を制御することができ、また、その厚さで位相シフト量を制御できる。

位相シフトマスクに限らず、一般的な転写マスク、すなわち基板上にマスクパターンを有する転写マスクにおいて、マスクパターンの遮光機能の制御性や、マスクパターンの加工性の観点から、マスクパターンはシリコンを含有する材料であることが多い。すなわち、転写マスクのパタン加工前の部材であるマスクブランクにおいて、マスクパターンとなる部分（膜）を、シリコンを含有するスパッタターゲットを用いて、スパッタにより形成することが多い。しかし、シリコンを含有するターゲットを用いると、成膜時にパーティクルが多く発生してしまうという問題がある。これは、シリコンを含有するターゲットを用いて成膜する際、放電が不安定になりやすいためであると考えられる。成膜時にパーティクルが発生すると、パーティクルが膜中に混入することになる。そのパーティクルが洗浄等により膜中から抜け落ちると、本来必要な膜厚より

も薄くなってしまい、例えば遮光膜の場合には、膜厚が薄くなる度合いによっては、遮光機能を果たさなくなることがあり、白欠陥となることがある。

また、上述のようなハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいては、光半透過部の透過率を制御するために、シリコンの含有量が多いターゲットを用いることが多く、シリコンを含有するターゲットを用いる際のパーティクルの発生の問題が、さらに顕著となる。さらに、光半透過膜中にパーティクルが混入し、そのパーティクルが洗浄等により膜中から抜け落ちた場合、上述の遮光膜の場合よりも、その問題は顕著となる。すなわち、光半透過膜の場合は、本来必要な膜厚よりも薄くなることにより、位相シフト量や透過率が変化してしまうため、その転写特性に直接的に影響してしまう。そのため、シリコンを含有するターゲットを用いる際のパーティクルの発生を低減することが、位相シフトマスクの欠陥低減に有効である。

ここで、位相シフトマスクのパターン加工前の部材である位相シフトマスクブランクスにおいて、その光半透過部を上述のような薄膜で構成すれば、一種類の材料からなる単層の膜で光半透過部を構成することができる。この構成によれば異なる材料からなる多層膜で構成する場合と比較して、成膜工程が簡略化できるとともに、単一のエッチング媒質を用いることができるので、位相シフトマスクブランクから位相シフトマスクへの製造工程を単純化することができる。

上述のような MoSiO 、 MoSiON 、 MoSiN の薄膜を成膜する際には、モリブデンとシリコンを含有したターゲットを用い、酸素及び／又は窒素を含むガス雰囲気中での反応性スパッタリングによって行われる。しかしながら、近年のマスクパターンの微細化に伴い、位相シ

フトマスクブランクの光半透過膜に存在する欠陥の許容度も非常に厳しくなる状況にある。

また光半透過膜において、成膜時の放電安定性の観点、露光光の波長がKrF (248 nm)、ArF (193 nm) へと進展してゆく観点、

5 光半透過膜の透過率を高透過率 (9%~20%) にしようとする観点等より、上述した反応性スパッタリングの際の酸素及び／又は窒素含有量の制御のみでは、位相差、透過率を制御することが難しくなってきた。そこで、金属とシリコンを含むターゲットであって、化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量を多く含む (以下、シリコン主成分 (シリコンリッチ) と記載する) ターゲットを適用し、位相差、透過率を制御することがおこなわれている。なお、本発明においてシリコン主成分 (シリコンリッチ) とは、シリコンを70 at m%以上含むことを指す。

10

ところが、このようなシリコン主成分のターゲットを用いて、上述した反応性スパッタリングをおこなって光半透過膜を成膜した場合、成膜の際に発生するパーティクルにより光半透過膜中の該パーティクルに起因した欠陥の発生率が高くなるという問題点が明らかとなった。このパーティクルとは、例えば直径が0.3~2 μm超の微細な粒子である。成膜された光半透過膜中にパーティクルが混入していると、成膜後に実施される洗浄工程において、当該パーティクルが光半透過膜中より抜け落ちて、後述するピンホールやハーフピンホールとなったり、パーティクルが除去されずに光半透過膜中に残留して欠陥となる。この欠陥は、光半透過膜をパターンニングして位相シフトマスクを作製する工程において、白欠陥と呼ばれるパターンの欠落を発生させることになる。

15

20

ここで、ピンホールとは、成膜の際に発生したパーティクルが基板上に付着したまま光半透過膜が成膜され、洗浄工程においてそのパーティクルが光半透過膜中より抜け落ちた際、光半透過膜表面に発生する凹部

25

の底が基板にまで達しているものをいう。また、ハーフピンホールとは、基板への光半透過膜の成膜がある程度進んだ状態のときパーティクルが付着し、洗浄工程においてそのパーティクルが光半透過膜中より抜け落ちた際、光半透過膜表面に発生する凹部の底が基板にまで達していないものをいう。

上述のように、シリコン主成分のターゲットを用いて反応性スパッタリングを行う場合、成膜の際にパーティクルが発生する原因として、ターゲットおよび反応性スパッタリング特有の課題が考えられる。詳しくは、用いるシリコン主成分のターゲットとは、単一の化合物から形成されておらず、単体（シリコン単体を含む場合が多い）及び／又は化合物の2以上の混合物から形成される混合ターゲットである。混合ターゲットであるために、その組成や特性の均一性の問題があり、組成や特性が均一でない場合、成膜時の放電安定性が得られず、パーティクル発生の原因となる。また、反応性スパッタリングを行う際、光半透過膜の位相差、透過率の制御を行うために、酸素及び／又は窒素を用いるが、酸素を用いると、放電安定性が低下するという問題がある。

また、ハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、露光光の洩れを防止する目的として、特開平7-128840号公報に記載の位相シフトマスクおよび位相シフトマスクブランクが知られている。第4図は、特開平7-128840号公報に記載の位相シフトマスクの断面図である。第4図に示されるように、この公報記載のハーフトーン型位相シフトマスクは、透明基板の全面に形成された膜の一部を除去して透光部を形成することによってパターン化された半透光層が形成され、この半透光層の上おける透光部との境界部近傍を除く主要部分に遮光層を形成されたものである。第5図は、第4図のハーフトーン型位相シフトマスクを製造するためのハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

第5図のハーフトーン型位相シフトマスクブランクを形成する際、パーティクルが光半透過膜（半透光層）中に混入したまま遮光膜（遮光層）が形成されてしまうと、成膜後の洗浄工程でパーティクルが抜け落ちる際に、前述のように光半透過膜に白欠陥を生じさせると共に、パーティクルが抜け落ちる際に上層の遮光層を伴って抜け落ち、場合によっては、パーティクルの周囲の遮光層をも伴ってパーティクルが抜け落ち、遮光層が過剰に剥離してしまう問題が生じる。このように遮光層が過剰に剥離してしまうと、露光光の洩れを防止できなくなるため、被転写体へ転写した場合に転写不良を引き起こしてしまう。

さらに、転写精度の高度化にともない、ハーフトーン型位相シフトマスクの光半透過部の透過率を高透過率（9%～20%）にする試みがなされている。このマスクの光半透過膜にパーティクルが混入した場合、通常のマスクでは問題にならない程度の微小な欠陥であっても、欠陥となってしまう問題がある。光半透過部に混入したパーティクルが、洗浄工程で抜け落ちた場合、欠陥部分の透過率が、露光に寄与する程度の透過率となってしまう問題がある。また、このマスクの場合、光半透過部が高透過率であるため、第4図のように遮光層を備える必要があり、上述のような遮光層の過剰な剥離による問題も生じてしまう。

本発明は、上述の問題点に鑑みて成されたものであり、光半透過膜の欠陥の発生率を所望の値以下に抑えた高品質の位相シフトマスクブランクを、高い歩留まりで製造することのできる位相シフトマスクブランクの製造方法と、前記位相シフトマスクブランクの光半透過膜をパターンニングして製造する位相シフトマスクの製造方法、及び前記位相シフトマスクブランクを製造するためのスパッタリングターゲットを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は上記目的を達成するためになされたものであり、以下の手段からなる。

第1の手段は、基板上にマスクパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクの製造方法において、

前記薄膜は、シリコンを含有するスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法で形成するものとし、

前記スパッタリングターゲットが、900HV以上のビッカース硬さを有するターゲットであることを特徴とするマスクブランクの製造方法である。

シリコンを含有するターゲットとは、シリコンと、少量の多成分とからなるターゲットを含む。シリコンを含有するターゲットは、放電安定性が低いため、成膜時にパーティクルが発生し、薄膜中にパーティクルが混入し、欠陥となってしまう問題があるが、ターゲットの硬度を、ビッカース硬さで900HV以上とすることで、欠陥発生を大幅に低減することができた。また、欠陥発生をさらに効果的に抑制するには、ターゲットの硬度を、ビッカース硬さで980HV以上、好ましくは1100HV以上とすることが好ましい。これにより、放電安定性が低いガスを用いた反応性スパッタリングにおいても、欠陥発生を抑制することができた。

さらに、前記ターゲットの硬度を、ビッカース硬さで1100HV以上とすることで、前記光半透過膜に存在する欠陥の発生率を、さらに効果的に抑制することができた。

なお、本発明のビッカース硬さは、JIS Z 2244及びこれに対応する国際規格であるISO 6507で規定された試験方法により測定されたものであり、試験荷重は9.807Nとして測定した。

第2の手段は、前記スパッタリングターゲットが、980HV以上のピッカース硬さを有するターゲットであることを特徴とする第1手段に記載のマスクブランクの製造方法である。

5 上述のように、ターゲットの硬度を、ピッカース硬さで900HV以上とすることで、欠陥発生を大幅に低減することができた。また、欠陥発生をさらに効果的に抑制するには、ターゲットの硬度を、ピッカース硬さで980HV以上、好ましくは1100HV以上とすることが好ましい。

10 第3の手段は、前記薄膜の形成は、酸素及び／又は窒素を含む雰囲気中で、反応性スパッタリング法により行うことを特徴とする第1又は第2手段に記載のマスクブランクの製造方法である。

15 酸素及び／又は窒素を含む雰囲気中で反応性スパッタリングを行うことにより、透過率や位相差等の薄膜の特性を容易に制御することが可能となった。さらに、従来、酸素を含む反応性スパッタリングでは、放電安定性が低いことに起因して薄膜へパーティクルが混入する問題が生じていたが、第3の手段により、欠陥発生を抑制することが可能となった。

第4の手段は、前記スパッタリングターゲットは、70～95atm%のシリコンを含有することを特徴とする第1～第3手段のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法である。

20 シリコンの含有量が70atm%より少ないと、薄膜が所望の特性（透過率等）が得られにくく、95atm%より多いと、放電安定性が得られない場合がある。

25 第5の手段は、前記薄膜が光半透過膜であり、前記マスクブランクが位相シフトマスクブランクであることを特徴とする第1～第4手段のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法である。

遮光膜中では問題にならないような欠陥（遮光機能を保持できる程度のハーフピンホールや、微小なピンホール等による欠陥）であっても、位相シフトマスクブランクの光半透過膜においては、欠陥発生により位相差や透過率の変動が生じるため、位相シフトマスクブランクとして不良となってしまう問題がある。さらに、近年の転写精度の高度化に伴う、光半透過部の透過率を高透過率（9%～20%）にする試みにおいては、前述のように、光半透過膜における欠陥精度がさらに厳しくなる問題や、マスクブランクの必須要素となる光半透過膜上の遮光膜における欠陥の問題などがある。

10 前記ターゲットの硬度を、ピッカース硬さで980HV以上とすることで、前記光半透過膜に存在する大きさが1 μ m以上の欠陥の発生率を所望の値以下に抑えることができた。

さらに、前記ターゲットの硬度を、ピッカース硬さで1100HV以上とすることで、前記光半透過膜に存在する大きさが1 μ m以上の欠陥
15 の発生率を所望の値以下に抑えることができた。

第5の手段により、光半透過膜中へのパーティクル混入を抑制することができ、欠陥発生を効果的に抑制することが可能となった。さらに、

第6の手段は、前記薄膜の上に、金属膜を形成することを特徴とする第1～第5手段のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法である。

20 第6の手段においては、薄膜中にパーティクルが混入している場合、そのパーティクルが抜け落ちる際に、その上層の金属膜が過剰に剥離される問題があるが、本発明によれば、パーティクルを低減できるために、この問題を抑制することができる。さらに、前記金属膜として、前記薄膜からマスクパターンを形成するためのエッチング条件において、エッチング特性が異なる材料からなる金属膜を選定することにより、薄膜を
25 高精度にパターン化することが可能となる。さらに、露光光の洩れを防

止するように、遮光機能を有する材料・膜厚から選定し、金属膜がマスク材と遮光材とを兼用するようにすることが好ましい。

第7の手段は、第1～第6手段のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法によって製造されたマスクブランクの薄膜をパターンニングして、

5 転写マスクを製造することを特徴とする転写マスクの製造方法である。

前記マスクブランクより転写マスクを製造する際、低欠陥の転写マスクを製造することが可能となるため、欠陥修正等の工程が大幅に短縮でき、短縮化された製造工程により製造することができた。

転写マスクの例として、透明基板上に遮光パターンを有するマスク、
10 透明基板上にハーフトーン位相シフトパターンを有するハーフトーン型位相シフトマスク、遮光膜もしくはハーフトーン膜を備えた基板掘り込み型位相シフトマスク、電子線用マスク等があり、フォトマスクとしては、KrF、ArF、F2エキシマレーザ用、EUV用、X線用などが挙げられ、これら各種のマスクに本発明の方法が適用できる。

15 KrFエキシマレーザ(248nm)からArFエキシマレーザ(193nm)、F2エキシマレーザ(157nm)へと露光光の短波長化が進むに連れて、膜に必要な特性(透過率や位相シフト量等)を満たすために、シリコンの含有量が多いスパッタリングターゲットが用いられるようになっていく。シリコンの含有量が多いと、前述のように、成膜
20 中にパーティクルが発生する問題が顕著となるため、露光光の波長に応じてターゲットの硬度を選定することが好ましい。KrFエキシマレーザ用のマスクブランクを製造には、ピッカース硬さが980HV以上のターゲットを用いることが好ましく、ArFエキシマレーザ用のマスクブランクを製造には、ピッカース硬さが1100HV以上のターゲット
25 を用いることが好ましい。

なお、本発明のターゲットの硬度は、露光波長、膜の諸特性、ターゲットの材料等に応じて選定されるが、本発明の効果を得るためには、ターゲットの硬度は1400HV以下、さらには1300HV以下のピッカース硬さであることが好ましい。

5 第8の手段は、シリコンを主成分とするスパッタリングターゲットであって、

前記ターゲットの硬度が、ピッカース硬さで900HV以上であることを特徴とするマスクブランク製造用スパッタリングターゲットである。

10 シリコンを主成分とするターゲットは、放電安定性が低いため、成膜時にパーティクルが発生し、薄膜中にパーティクルが混入し、欠陥となってしまう問題があるが、ターゲットの硬度を、ピッカース硬さで900HV以上とすることで、欠陥発生を大幅に低減することができた。また、欠陥発生をさらに効果的に抑制するには、ターゲットの硬度を、ピッカース硬さで980HV以上、さらには1100HVとすることが好ましい。これにより、放電安定性が低いガスを用いた反応性スパッタリングにおいても、欠陥発生を抑制することができ、欠陥が大幅に低減されたマスクブランクを製造することが可能となった。

15 第9の手段は、前記スパッタリングターゲットは、金属シリサイド化合物を含むことを特徴とする第8手段に記載のマスクブランク製造用スパッタリングターゲットである。

20 第9の手段に挙げたターゲットの他の製造方法として、まずシリコンの粉末と金属の粉末とを焼結して金属シリサイド化合物の粉末を生成し、この金属シリサイドの粉末とシリコンの粉末とを焼結して製造する方法がある。この場合、金属シリサイド化合物の粉末とシリコンの粉末は、
25 なるべく均一に混合・分散させた方が、放電安定性が向上し、結果として欠陥発生を抑制できた。ピッカース硬さが980HV以上のターゲッ

トを形成するためには、上記の粉末を均一に混合・分散させる方法、ホットプレス（HP）法や熱間静水圧プレス（HIP）法を適用した粉末焼結法の加圧焼結工程における、圧力、加熱温度を制御する方法、などがある。露光光の波長がKrFエキシマレーザからArFエキシマレーザへと進展してゆく観点から、低欠陥のマスクブランクを製造する際に用いるスパッタリングターゲットとしては、熱間静水圧プレス法により焼結することが好ましい。

金属シリサイド化合物中の金属としては、薄膜の透過率を制御するための金属として選定する方法がある。薄膜の透過率を制御するための金属としては、例えばMo、Ta、W、Ti、Crなどがあげられる。これらの金属シリサイド化合物を、シリコンを主成分とするターゲット中に含有させる方法としては、所望の量のシリコンの粉末と、あらかじめ調整した金属シリサイドの粉末とを焼結してターゲットを製造する方法がある。

第10の手段は、前記スパッタリングターゲットは、70～95atm%のシリコンを含有することを特徴とする第8又は第9手段に記載のマスクブランク製造用スパッタリングターゲットである。

シリコンの含有量が70atm%より少ないと、所望の特性（透過率等）が得られず、95atm%より多いと、放電安定性が得られない場合がある。

第11の手段は、金属とシリコンとを含むターゲットを用いて酸素及び／又は窒素を含む雰囲気中でスパッタリングをおこない、透明基板上へ、金属と、シリコンと、酸素及び／又は窒素とを含む光半透過膜を成膜する位相シフトマスクブランクの製造方法であって、

前記ターゲットの硬度と、前記光半透過膜の欠陥発生率とが相関関係を有することを用い、

前記欠陥発生率が所望の値以下となるように、所定の硬度を有する前記ターゲットを用いて、前記光半透過膜を成膜することを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法である。

5 金属とシリコンとを含むターゲットは、金属の粉末とシリコンの粉末とを焼結して製造されるが、前記ターゲットの硬度と、前記光半透過膜の欠陥発生率とが相関関係を有することから、前記光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑える硬度を有する前記ターゲットを用いて、前記スパッタリングをおこなうことで、前記光半透過膜に存在する欠陥発生率を所望の値以下に抑えることができた。

10 さらに、前記金属とシリコンとの化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が多いターゲットの硬度を所定以上とすることで、前記光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えながら、所定の露光波長において、所望の透過率と位相差とを有する位相シフトマスクブランクを製造することができた。

15 前記ターゲットの硬度を、ビッカース硬さで980HV以上とすることで、前記光半透過膜に存在する大きさが1 μ m以上の欠陥の発生率を所望の値以下に抑えることができた。

さらに、前記ターゲットの硬度を、ビッカース硬さで1100HV以上とすることで、前記光半透過膜に存在する大きさが1 μ m以上の欠陥
20 の発生率を所望の値以下に抑えることができた。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るターゲットの硬度と位相シフトマスクブランクの欠陥数との一覧表である。

25 第2図は、DCマグネトロンスパッタリング装置の断面模式図である。

第3図は、ハーフトーン型の位相シフトマスクの断面模式図である。

第4図は、遮光膜付きハーフトーン型位相シフトマスクの断面模式図である。

第5図は、遮光膜付きハーフトーン型位相シフトマスクブランクの断面模式図である。

5 符号の説明

1. 透明基板

2. 光透過部

3. 光半透過部

7. 半透光層

10 8. 遮光層

10. スパッタリング装置

11. 真空槽

12. マグネトロンカソード

14. ターゲット

15 19. DC電源

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、ターゲット製造工程、成膜工程、洗浄工程、光半透過膜中の欠陥の評価、パターニング工程毎に説明する。

20 (ターゲット製造工程)

本発明に係るスパッタリング用のターゲットに含まれる金属は、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、クロムから選ばれる一以上の金属が好ましく用いられる。そしてターゲットの原料となる金属及びシリコンの純度は、信頼性を高める意味で純度は5N以上、Fe、Ni、Cu、Al等の不純物は、数ppm以下に抑えることが好ましい。

ターゲットに含有させるシリコンの量は、化学量論的に安定な比率よりも多いシリコン主成分（シリコンリッチ）なものとする。例えば金属としてモリブデンを選択した場合、化学量論的に安定なのは、モリブデン：シリコン＝３３：６７（モル％）であるが、ターゲットに含有させるシリコンの量は７０～９５モル％が好ましく、さらに好ましくは、

５ 所定の硬度を有するターゲットは、例えば、電子ビーム（ＥＢ）溶解などを適用した溶解法、ホットプレス（以下、ＨＰと記載する）や熱間静水圧プレス（以下、ＨＩＰと記載する）などを適用した粉末焼結法により製造することができる。

上述したターゲットの製造方法の内では、密度、シリコン粒径、シリコンの含有量などを自由度高く制御できる観点から、ＨＰやＨＩＰを用いた粉末焼結法が好ましい。そして、ＨＰやＨＩＰにおける加圧焼結工程における圧力、加熱温度の制御によって所望の硬度を有するターゲットを得ることができる。製造されたターゲットの硬度は、例えばビッカース硬度計などにより好個にその硬度を測定することができる。

本実施の形態においては、まずターゲットの原料としてモリブデン粉末とシリコン粉末とを、化学量論的に安定な組成となる比率で調整してモリブデンシリサイド化合物（化学式 MoSi_2 ）を調整する。次に、得られたモリブデンシリサイド粉末とシリコン粉末との量を調整し、

２０ ＨＰ又はＨＩＰにより加圧焼結することで、シリコン主成分な硬度～１１００ＨＶのターゲットを製造した。加圧焼結の圧力・加熱温度を制御することで、ターゲットの硬度を制御できるが、加熱温度はシリコンの融点（約１４１４℃）よりも低い温度にする必要があり、パーティクルの発生を低減させるためには、好ましくは１３００℃以下、さらには１２

２５ ５０℃以下とすることが好ましい。このターゲットは、シリコン主成分

であり、おもにモリブデンシリサイド粒子とシリコン粒子とを含んでいる。

（成膜工程）

5 透明基板は、使用する露光波長に対して透明な材料であれば、特に制限されないが、合成石英ガラス、蛍石、その他各種ガラス（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等）等が好ましく用いられる。

10 上述した所定の硬度を有するターゲットを用い、スパッタリングにより透明基板上へ光半透過膜を成膜する工程について、図面を参照しながら説明する。

第2図は、DCマグネトロンスパッタリング装置（以下、スパッタリング装置と記載する）の模式的な断面図である。このスパッタリング装置10は、真空槽11とDC電源19を有し、真空槽11には排気口17とガス導入口18とが設けられ、さらに真空槽11の内部には、マグネトロンカソード12及び基板ホルダ15が対向して配置されている。

15 マグネトロンカソード12にはバックングプレート13を介してスパッタリング用のターゲット14が装着されており、基板ホルダ15には透明基板1が装着されている。真空槽11は排気口17を介して図示していない真空ポンプにより排気されている。真空槽11内の雰囲気ガスが、形成する膜の特性に影響しない真空度まで達した後、ガス導入口18から

20 雰囲気ガスを導入し、DC電源19を用いてマグネトロンカソード12に負電圧を加え、スパッタリングを行う。DC電源19はアーク検出機能を持ち、スパッタリング中の放電状態を監視できる。真空槽11内部の圧力は圧力計によって測定されている。

25 本実施の形態においては、バックングプレート13に無酸素銅を用い、上述したターゲット14とバックングプレート13との接着にはインジ

ウムを用いている。パッキングプレート 13 は図示していない水冷機構により直接又は間接的に冷却されている。マグネトロンカソード 12 とパッキングプレート 13 及びターゲット 14 は電氣的に結合されている。

スパッタリングの際の雰囲気ガスは、Ar、He 等の不活性ガスや、
5 Ar、He 等の不活性ガスと、酸素ガス及び／又は窒素ガスとの混合ガスが用いられる。酸素ガス及び／又は窒素ガスとしては、O₂ ガス、N₂ ガスに加えて、NO ガス、N₂O ガスや CO ガス、CO₂ ガスを用いることができる。

なお、酸素は 0～40%（好ましくは 0～20%）、窒素は 0～9
10 0%（好ましくは 50～80%）を、スパッタリングの際の雰囲気ガス中に含有した場合に、本発明の作用効果が顕著に得られやすい。さらに、酸素の放電安定性の問題から、酸素の量よりも窒素の量が多い状態でスパッタリングすることが好ましい。

透明基板 1 上に成膜される光半透過膜中の金属、シリコン、酸素及び
15 /又は窒素の含有量は、製造される位相シフトマスクの適用露光波長において、所望の光透過率（1～20%）及び位相差が得られるように適宜調整すればよい。さらに光半透過膜の膜応力の低減の観点から、光半透過膜中へ酸素及び／又は窒素に加えて、炭素、フッ素、ヘリウム等を含有させることも好ましい。この場合はスパッタリングの際の雰囲気ガ
20 スへ、CO ガス、CO₂ ガス、CH₄ ガス、He ガス等を添加すればよい。このようにして透明基板 1 上に成膜された光半透過膜を得る。

（洗浄工程）

透明基板上に成膜された光半透過膜の洗浄方法は、特に限定されるものではない。位相シフトマスクブランクの洗浄工程で一般的に行われる
25 洗浄方法、例えば、超音波が印加された洗浄液中に浸漬しておこなう洗

(光半透過膜中の欠陥の評価)

5 つて、 $0.3\mu\text{m}$ 未満、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満、 $1\mu\text{m}$ 以上の各大きさを有する欠陥（パーティクル、ハーフピンホールを含むピンホール）の数を測定した。その結果、 $1\mu\text{m}$ 以上の欠陥が全くない位相シフトマスクブランク（以下、 $1\mu\text{m}$ 欠陥フリーと記載する）の歩留まりは、スパッタリングに用いたターゲットの硬度が高くなると共に向上することが判明

10 した。そして、より好ましい $0.5\mu\text{m}$ 以上の欠陥が全くない位相シフトマスクブランク（以下、 $0.5\mu\text{m}$ 欠陥フリーと記載する）の歩留まり、そして、さらに好ましい $0.3\mu\text{m}$ 以上の欠陥が全くない位相シフトマスクブランク（以下、 $0.3\mu\text{m}$ 欠陥フリーと記載する）の歩留まりも、同じくターゲットの硬度が高くなると共に向上することが判明し

15 た。

これらの結果より、ターゲットの硬度を所定以上とすることで、光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えることが可能であることが判明した。このターゲットの硬度を所定以上とすることで、光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えることが可能となるメカニズムの詳細は不明だが、次のように推察される。

19

れる。すなわちターゲットの焼結性が悪いと、スパッタリングの際に、ターゲットを構成している粒子（主として、金属シリサイド粒子とシリコン粒子）が大きな一つの塊となってターゲットを飛び出し基板に付着したり、ターゲットに含まれる異物がターゲットを飛び出し基板に付着したりすることで、光半透過膜上に残留してパーティクルとなったり、洗浄工程等において、このパーティクルが光半透過膜から除去されることにより、ハーフピンホールやピンホールになると考えられる。

以上のことより、本発明者は、ターゲットの焼結性の良し悪しを定量的に把握し、このターゲットの焼結性を管理することで光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えることができることに想到したが、焼結性の良し悪しを定量的に把握することは困難であった。例えば、ターゲットの焼結性の良し悪しを定量的に把握する手段としてターゲットの密度を考えたが、ターゲットの密度と光半透過膜の欠陥発生率との間には、必ずしも相関が得られない場合があることが判明した。

そこで、本発明者は、光半透過膜の欠陥と、ターゲットの様々な物性値との相関関係を検討した。そして、ターゲットの焼結性の良し悪しを把握する間接的な手段として、ビッカース硬さによるターゲットの硬度を見出した。

本発明者は、硬度の異なる複数のターゲットを用いて位相シフトマスクブランクを作製し、スパッタリングの際に発生するパーティクルに起因する光半透過膜の欠陥発生率について調べた。そして、ターゲットの硬度と光半透過膜の欠陥発生率との間に、ターゲットの硬度が高くなるに従って光半透過膜の欠陥発生率が低減するという相関関係があることを見出した。そして、この相関関係を用いれば、ターゲットの硬度を所定値以上とすることで、光半透過膜の欠陥発生率を所望の値以下に抑えることが可能となることが判明した。特に、ターゲットの硬度が高くな

るに従って、例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上の欠陥のような比較的大きな欠陥の発生率が低減した。この結果、光半透過膜の欠陥の発生率が所望の値以下に抑えられた高品質の位相シフトマスクブランクを、高い歩留まりをもって製造することが可能となった。

5 (パターニング工程)

位相シフトマスクブランクの光半透過膜上へレジスト膜を形成し、パターン露光、現像を施してレジストパターンを形成した。次いで、単一のエッチング媒質として $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ガスを用いたドライエッチングにより、光半透過膜のパターン（ホール、ドット等）を得た。パターン形成後にレジストを剥離し、 100°C 98% 硫酸に 15 分間浸漬して硫酸洗淨した後、純水等でリンスした。そして、光半透過膜の欠陥の発生率が所望の値以下に抑えられた高品質の位相シフトマスクを、高い歩留まりで製造することができた。

尚、本発明は、実施の形態に記載した位相シフトマスクブランクに限定されるものではない。位相シフトマスクブランクの好ましい例として、光半透過膜上へ光半透過膜をパターニングする際のマスクとなる金属膜を形成する、位相シフトマスクの作製の際、光半透過膜上に金属膜を形成し遮光膜や反射防止膜などとする、等がある。これらの金属膜として、光半透過膜とはエッチング特性が異なる材料、例えば光半透過膜がモリブデン-シリコン系の場合なら、金属膜には Cr 系材料（Cr 単体若しくは Cr の酸化物、窒化物、炭化物等）を好ましく使用することができる。

(実施例 1)

以下、本発明の位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクの製造方法について、さらに詳細に説明する。

ターゲットの組成比が $\text{Mo} : \text{Si} = 8 : 92$ (モル%) となるように、まずモリブデン粉末とシリコン粉末を原料としてモリブデンシリサイド粉末 (化学式 MoSi_2) を調整し、次に得られたモリブデンシリサイド粉末とシリコン粉末とを混合し、HP法による適宜な圧力と加熱温度のもとで、加圧焼結をおこない、ビッカース硬さが870HVのモリブデンシリサイドターゲット (試料1)、ビッカース硬さが980HVのモリブデンシリサイドターゲット (試料2)、ビッカース硬さが1100HVのモリブデンシリサイドターゲット (試料3) の硬度が異なる3種類のモリブデンシリサイドターゲットを製造した。尚、ターゲットの硬度は、ビッカース硬度計を用い、JIS Z 2244及びこれに対応する国際規格であるISO 6507で規定されたビッカース硬さ試験方法により、試験荷重は9.807Nとして測定した。測定値は、研磨されたターゲット表面を5点測定しその測定値を平均した値である。

上述のターゲット及び透明基板として石英ガラス基板を、上述したDCマグネトロンスパッタリング装置内に設置した。そして装置内の雰囲気、アルゴン (Ar) と窒素 (N_2) との混合ガス雰囲気 (Ar : $\text{N}_2 = 10\% : 90\%$ 、圧力 : 0.3Pa) とし、反応性スパッタリングにより、透明基板上に光半透過膜として MoSiN の薄膜を膜厚約672オングストロームで形成した。

次に、 MoSiN 薄膜が形成された透明基板を、スクラブ洗浄して薄膜表面を洗浄し、位相シフトマスクブランクを製造した。ここで得られた薄膜の光学特性を測定したところ、ArFエキシマレーザの波長 (193nm) において5.5%の透過率と、 180° の位相差を有しており、位相シフトマスクブランク用の光半透過膜として最適な光学特性を有していることが判明した。尚、ターゲット (試料1) より位相シフトマスクブランク (試料1) を、ターゲット (試料2) より位相シフトマ

スクブランク（試料 2）を、ターゲット（試料 3）より位相シフトマスクブランク（試料 3）を、各々 100 枚製造した。

製造された試料 1～3 の位相シフトマスクブランクの MoSiN 薄膜
に対し、欠陥検査装置（日立電子エンジニアリング社製 GM-100
5 0）により欠陥（パーティクル、ハーフピンホールを含むピンホール）
を全数測定した。そして、試料 1～3 の位相シフトマスクブランクにお
いて、0.3 μ m 欠陥フリーの枚数、0.5 μ m 欠陥フリーの枚数、1
 μ m 欠陥フリーの枚数を計数した。尚、パーティクルの大きさは、既知
の複数の大きさのラテックス粒子径を基準とし、これと比較して算出し、
10 ピンホールの大きさは、既知の複数の大きさのホールを有するマスクを
基準とし、これと比較して算出した値である。その結果をターゲットの
硬度と位相シフトマスクブランクの欠陥数との一覧表である第 1 図に示
す。第 1 図は、個々のマスクブランクにおいて検出された欠陥のうち、
最大のサイズで分類したものであり、例えば「0.3 μ m 未満」は、0.
15 3 μ m 以上の欠陥が無かった（すなわち「0.3 μ m 欠陥フリー」）マ
スクブランクを意味する。また、「0.5 μ m 欠陥フリー」とは、0.
5 μ m 以上の欠陥が無かったことを意味し、第 1 図の「0.3 μ m 未
満」と「0.3 μ m 以上 0.5 μ m 未満」との合計数である。同様に、
「1 μ m 欠陥フリー」とは、1 μ m 以上の欠陥が無かったことを意味し、
20 第 1 図の「0.3 μ m 未満」と「0.3 μ m 以上 0.5 μ m 未満」と
「0.5 μ m 以上 1 μ m 未満」との合計数である。

第 1 図から明らかなように、ターゲット（試料 1）を用いた場合、位
相シフトマスクブランク試料 1 の欠陥サイズが 0.3 μ m 未満は 0 枚、
欠陥サイズが 0.3 μ m 以上 0.5 μ m 未満が 11 枚、欠陥サイズが 0.
25 5 μ m 以上 1 μ m 未満が 18 枚で、1 μ m 欠陥フリーは 100 枚中 29

枚（ $1\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝ 29% ）であり、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝ 11% であった。

ターゲット（試料2）を用いた場合、位相シフトマスクブランク試料2の欠陥サイズが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満は16枚、欠陥サイズが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満が21枚、欠陥サイズが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満は43枚で、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーは100枚中80枚（ $1\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝ 80% ）であり、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝ 40% 、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝ 16% であった。

ターゲット（試料3）を用いた場合、位相シフトマスクブランク試料3の欠陥サイズが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満は52枚、欠陥サイズが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満が28枚、欠陥サイズが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満が12枚で、 $1\text{ }\mu\text{m}$ フリーは100枚中92枚（ $1\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝ 92% ）、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝ 80% 、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの歩留まり＝ 52% であった。

これらの結果より、ターゲット硬度が高くなるに従って、全試験枚数中に占める $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリー、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリー、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの合計枚数が多く、各サイズの欠陥フリーの歩留まりが高くなり、さらに、欠陥サイズの小さい $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリー、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 欠陥フリーの枚数、占める割合が高くなることが判明した。

すなわち、ビッカース硬さで 980 Hv 以上のターゲットを用いて光半透過膜の成膜をおこなった場合、光半透過膜中に大きさが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠陥を有しない位相シフトマスクブランクを 80% 以上の歩留まりで製造することができ、光半透過膜中に大きさが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠陥を有しない位相シフトマスクブランクを 40% 以上の歩留まりで製造することができた。

さらに、ビッカース硬さで1100 Hv以上のターゲットを用いて光半透過膜の成膜をおこなった場合、光半透過膜中に大きさが1 μ m以上の欠陥を有しない位相シフトマスクブランクを90%以上の歩留まりで製造することができ、光半透過膜中に大きさが0.5 μ m以上の欠陥を有しない位相シフトマスクブランクを80%以上の歩留まりで製造することができた。

ここで、1 μ m欠陥フリーの位相シフトマスクブランクの歩留まりを確認するため、本実施例のターゲットの組成比を有しビッカース硬さが1100 Hvのターゲットを用いて1000枚の位相シフトマスクブランクを製造したところ、1 μ m欠陥フリーの位相シフトマスクブランク934枚を得ることができた。

上述の1 μ m欠陥フリー等の位相シフトマスクブランクは、実施の形態にて説明したパターンニング工程により、容易に位相シフトマスクへ加工することができた。

15 (実施例2)

実施例1にて使用したターゲット(試料1、2、3)を使用して、実施例1と同様の手法にて透明基板上にMoSiN(膜厚約672オングストローム)からなる光半透過膜を形成し、その後、MoSiN膜上に、金属膜としてCrとCrOからなる膜(約600オングストローム)を連続して形成した。金属膜を形成後、金属膜の表面をスクラブ洗浄して、位相シフトマスクブランクを製造した。なお、ArFエキシマレーザの波長(193 nm)において、得られた金属膜は遮光機能を有し、さらに、金属膜表面は反射防止機能を有している。

次に、位相シフトマスクブランクの金属膜上に、レジスト膜を形成し、パターン描画、現像を施して、レジストパターンを形成した。

次いで、レジストパターンをマスクとして、硝酸第2セリウムアンモニウムと過塩素酸と純水とからなるエッチング液により、ウェットエッチングを施して、金属膜パターンを形成した。

次に、金属膜パターンをマスクにして、実施の形態にて説明したパターンニング工程により、MoSiNパターンを形成した。次に、金属膜の一部を除去して、位相シフトマスクを得た。

試料2、3のターゲットを用いて作成された位相シフトマスクにはパターン欠陥が見られなかったが、試料1のターゲットを用いて作成された位相シフトマスクには、成膜中にパーティクルが付着し、洗浄工程でそのパーティクルが抜け落ちたことによる金属膜が過剰に剥離してしまったパターン欠陥が確認された。

尚、上述の実施例においては、ターゲットとしてモリブデンシリサイドを挙げて説明したが、これに限られず、金属としてチタン、タンタル、タングステン、クロムから選ばれる1種以上の金属とシリコンとを含むターゲットであっても良い。

産業上の利用可能性

基板上にマスクパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクを製造する方法において、シリコンを含有するターゲットであって、かつビッカース硬さで900HV以上のターゲットを用いたスパッタリングにより薄膜を形成することにより、薄膜中へのパーティクルの混入を抑制することができ、その結果、欠陥発生を抑制した高品質のマスクブランクを得ることが可能となった。

請 求 の 範 囲

1. 基板上にマスクパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクの製造方法において、
- 5 前記薄膜は、シリコンを含有するスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法で形成するものとし、
前記スパッタリングターゲットが、900HV以上のビッカース硬さを有するターゲットであることを特徴とするマスクブランクの製造方法。
2. 前記スパッタリングターゲットが、980HV以上のビッカース
- 10 硬さを有するターゲットであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のマスクブランクの製造方法。
3. 前記薄膜の形成は、酸素及び／又は窒素を含む雰囲気中で、反応性スパッタリング法により行うことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のマスクブランクの製造方法。
- 15 4. 前記スパッタリングターゲットは、70～95atm%のシリコンを含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。
5. 前記薄膜が光半透過膜であり、前記マスクブランクが位相シフトマスクブランクであることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のい
- 20 ずれかに記載のマスクブランクの製造方法。
6. 前記薄膜の上に、金属膜を形成することを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。
7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法によって製造されたマスクブランクの薄膜をパターンニングして、
- 25 転写マスクを製造することを特徴とする転写マスクの製造方法。
8. シリコンを含有するスパッタリングターゲットであって、

前記ターゲットの硬度が、ビッカース硬さで900HV以上であることを特徴とするマスクブランク製造用スパッタリングターゲット。

9. 前記スパッタリングターゲットは、金属シリサイド化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第8項に記載のマスクブランク製造用スパッタリングターゲット。

10. 前記スパッタリングターゲットは、70～95atm%のシリコンを含有することを特徴とする請求の範囲第8項又は第9項に記載のマスクブランク製造用スパッタリングターゲット。

11. 金属とシリコンとを含むターゲットを用いて酸素及び／又は窒素を含む雰囲気中でスパッタリングをおこない、透明基板上へ、金属と、シリコンと、酸素及び／又は窒素とを含む光半透過膜を成膜する位相シフトマスクブランクの製造方法であって、

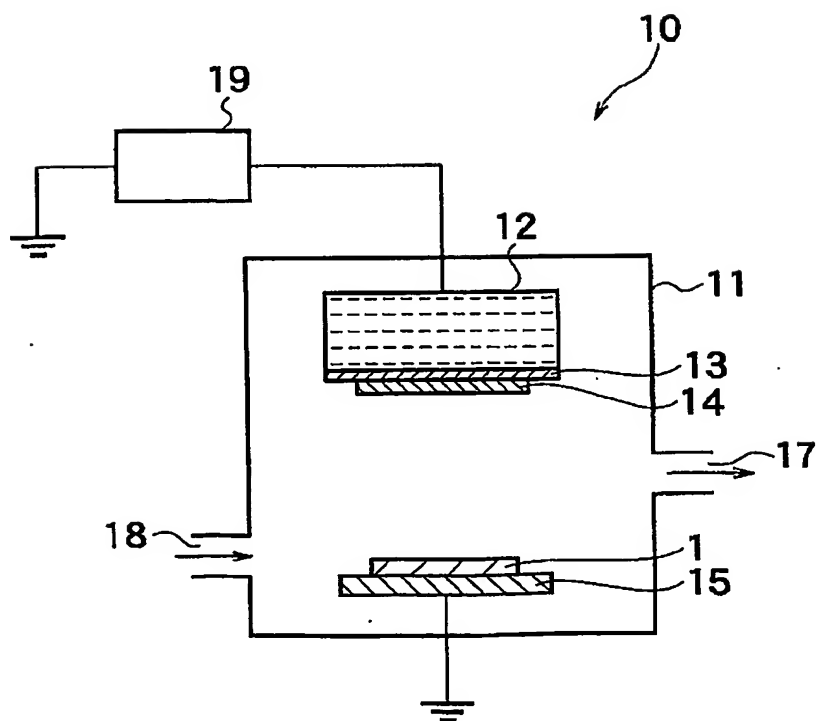
前記ターゲットの硬度と、前記光半透過膜の欠陥発生率とが相関関係を有することを、

15 前記欠陥発生率が所望の値以下となるように、所定の硬度を有する前記ターゲットを用いて、前記光半透過膜を成膜することを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

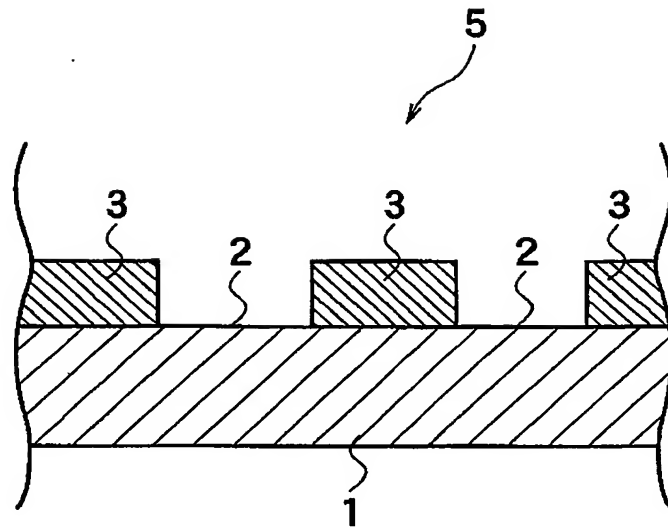
第1図

マスクブランクス試料の欠陥 サイズ	ターゲットの硬度		
	870Hv	980Hv	1100Hv
	試料1	試料2	試料3
0.3 μm 未満	0枚	16枚	52枚
0.3 μm 以上0.5 μm 未満	11枚	21枚	28枚
0.5 μm 以上1 μm 未満	18枚	43枚	12枚
1 μm 以上	71枚	20枚	8枚

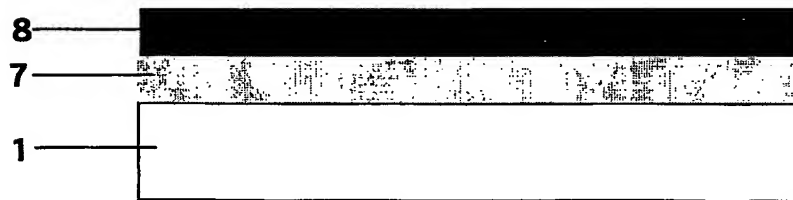
第2図



第3図



第4図



第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F1/08, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F1/08, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-303243 A (Toshiba Corp.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	8, 9
A	EP 1182504 A2 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 27 February, 2002 (27.02.02), Full text; all drawings & JP 2002-62632 A & US 2002/0039690 A1 & TW 491965 B	1-11
A	JP 2001-183805 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 November, 2003 (26.11.03)	Date of mailing of the international search report 09 December, 2003 (09.12.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10438

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6335124 B1 (HOYA CORP.), 01 January, 2002 (01.01.02), Full text; all drawings & JP 11-184067 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F1/08, H01L21/027

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F1/08, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-303243 A (株式会社東芝) 2001. 10. 31, 特許請求の範囲, 段落0018 (ファミリーなし)	8, 9
A.	EP 1182504 A2 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2002. 02. 27, 全文, 全図& JP 2002-62632 A&US 2002/0039690 A1&TW 491965 B	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
新井 重雄

2M 8605

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-183805 A (凸版印刷株式会社) 2001. 07. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	US 6335124 B1 (HOYA CORPORATION) N) 2002. 01. 01, 全文, 全図 & JP 11-18406 7 A	1-11